

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-184578**
 (43)Date of publication of application : **05.07.1994**

(51)Int.Cl.

C10M141/12
 // **C10M141/12**
C10M129:10
C10M133:16
C10M135:18
C10M135:30
C10M137:10
C10M135:10
C10M139:00)
C10N 10:04
C10N 10:12
C10N 30:06
C10N 40:25
C10N 60:14

(21)Application number : 04-356302

(71)Applicant : ORONAITO JAPAN KK

(22)Date of filing : 21.12.1992

**(72)Inventor : NAKAZATO MORIKUNI
 MAGABUCHI JIROU
 ISOZAKI YOSHIBUMI**

(54) ENGINE OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an automotive engine oil (lubricating oil compsn. for automobiles) low in phosphorus concn but capable of exhibiting an excellent abrasion resistance as compared with an engine oil wherein use is made of a conventional level of a zinc dialkyldithiophosphate.

CONSTITUTION: In an engine oil compsn. comprising a metal cleaner, a zinc dialkyldithiophosphate and an ash-free boron-contg. dispersant dissolved or dispersed in a base oil, at least one additive selected from among aliph. amide compds. and dithiocarbamate compds. is further dissolved or dispersed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.08.2001

**[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]**

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection] 2001-15665**

**[Date of requesting appeal against examiner's decision of 05.09.2001
 rejection]**

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An engine oil constituent with which it dissolves or distributes and metal system detergent, dialkyl phosphorodithioate zinc, boron content ash-free nature powder and following (1), one side of a compound of (2), or both sides becomes base oil.

(1) An aliphatic series amide compound (2) dithiocarbamate compound [Claim 2] Furthermore, an engine oil constituent containing a fatty acid and the ester of boric acid of polyhydric alcohol according to claim 1.

[Claim 3] An engine oil constituent according to claim 1 which is the succinimid derivative with which boron content ash-free nature powder contains 0.1 – 5 % of the weight of boron.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184578

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl.⁵
C 10 M 141/12
// (C 10 M 141/12
129: 10
133: 16
135: 18

識別記号 庁内整理番号
9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-356302

(22)出願日 平成4年(1992)12月21日

(71)出願人 391050525
オロナイトジャパン株式会社
東京都港区芝公園1丁目6番7号 ランド
マークプラザ7階
(72)発明者 中里 守国
静岡県小笠郡浜岡町池新田2197-1
(72)発明者 曲渕 次郎
神奈川県横浜市港南区大久保2-24-38
(72)発明者 磐崎 義文
静岡県小笠郡浜岡町池新田1453-10
(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 エンジン油組成物

(57)【要約】

【目的】 リン濃度の使用量を低減しながらも、従来レベルのジアルキルジチオリン酸亜鉛を用いたエンジン油に比べて優れた耐摩耗性を示す自動車用のエンジン油(自動車用潤滑油組成物)を提供すること。

【構成】 基油に、金属系清浄剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、およびホウ素含有無灰性分散剤が溶解もしくは分散されてなるエンジン油組成物であって、更に脂肪族アミド化合物およびジチオカーバメート化合物の内の少なくとも一種の添加成分が溶解もしくは分散されている点に特徴を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基油に、金属系清浄剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ホウ素含有無灰性分散剤、および下記(1)もしくは(2)の化合物の一方もしくは双方が溶解もしくは分散されてなるエンジン油組成物。

(1) 脂肪族アミド化合物

(2) ジチオカーバメート化合物

【請求項2】 更に、多価アルコールの脂肪酸・ホウ酸エステルを含有する請求項1に記載のエンジン油組成物。

【請求項3】 ホウ素含有無灰性分散剤がホウ素0.1～5重量%を含有するコハク酸イミド誘導体である請求項1に記載のエンジン油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐摩耗性、特に動弁系において発生しやすい摩耗の低減において優れた性能を示すエンジン油（内燃機関用潤滑油）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 通常の自動車のガソリンエンジンおよびディーゼルエンジンにおいて、ペアリングやピストンリング部分、そしてカムとタペット、あるいはカムとロッカーアーム等の動弁系が潤滑条件の厳しい部分であり、この部分の摩耗を防止する能力がエンジン油にとって極めて重要となる。

【0003】 エンジン油は、鉛物油あるいは合成油を基油とするものであるが、この基油のみではエンジン油として必要な諸性能（耐摩耗性、清浄性、酸化防止性など）を満足できるエンジン油（内燃機関用潤滑油）とはならないため、それらの諸性能を付与するために、一般には、添加剤として、無灰性分散剤、金属系清浄剤、耐摩耗性向上剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、そして必要に応じて他の各種の補助機能添加剤を組合せ、配合した組成物の状態で用いている。

【0004】 上記の各添加剤には、それぞれ各種のものが知られ、かつ用いられているが、特に耐摩耗性向上剤としては、同時に酸化防止剤としても機能するジアルキルジチオリン酸亜鉛が用いられるのが一般的となっている。すなわち、このジアルキルジチオリン酸亜鉛は、耐摩耗性向上剤として非常に優れた特性を有し、同時に酸化防止剤としても高い性能を示すことから、実用されている各種のエンジン油の殆ど全てにおいて用いられている。

【0005】 しかしながら、近年、エンジン内の燃焼によって生じる排気ガスに含まれてくるHC、CO、NO_xなどの有毒物質が規制されるようになり、排気ガス中のそれらの有毒物質を除去するために、自動車の排気ガス出口に、白金、ロジウムなどの金属を組合せた触媒装置を付設して、それらの有毒物質を無毒物質に変換させ

ること（浄化）が一般的となっている。ところが、ジアルキルジチオリン酸亜鉛に含まれるリン成分は、上記の触媒成分を被毒させる成分であり、リン成分を含むエンジン油を使用することにより触媒装置の活性低下が発生するとの問題がある。従って、排気ガス浄化用の触媒装置の活性、耐久性を高い水準に維持のために、エンジン油中のリン含量を低減するべきであるとの動向が強くなり、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の使用量を低減する傾向にある。

10 【0006】 また、最近では自動車エンジンをより過酷（高速、高出力）な条件で運転する傾向があり、また省燃費の観点から、粘性抵抗を下げるため、エンジン油の低粘度化が進行している。これらの要因により、潤滑条件が厳しくなり、エンジン油に要求される耐摩耗性は益々重要となっている。従って、清浄分散剤およびジアルキルジチオリン酸亜鉛を主添加剤成分とする従来のエンジン油では摩耗トラブルが発生しやすくなり、その対策が必要となる。

【0007】

20 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、リン濃度の使用量を低減しながらも、従来レベルのジアルキルジチオリン酸亜鉛を用いたエンジン油と同等もしくはより優れた耐摩耗性を示す自動車用のエンジン油（自動車用潤滑油組成物）を提供することにある。

【0008】 また本発明の目的は、低粘度であっても高い耐摩耗性を示す自動車用のエンジン油を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基油に、金属系清浄剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ホウ素含有無灰性分散剤、および下記(1)もしくは(2)の化合物の内の一方もしくは双方が溶解もしくは分散されてなるエンジン油組成物にある。

(1) 脂肪族アミド化合物

(2) ジチオカーバメート化合物

【0010】 本発明のエンジン油組成物は、基油に、金属系清浄剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、およびホウ素含有無灰性分散剤が溶解もしくは分散されてなるものであって、更に脂肪族アミド化合物およびジチオカーバメート化合物の内の少なくとも一種の添加成分が溶解もしくは分散されている点に特徴を有する。これらの添加成分は、エンジン油組成物中に0.01～3重量%（特に、0.1～2重量%）含まれるよう配合されることが好ましい。

【0011】 金属系清浄剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ホウ酸含有無灰性分散剤および基油としては各種のものが知られており、本発明のエンジン油の調製においても、それらの公知の材料あるいはその類似化合物が用いることができる。また、通常のエンジン油組成物は、粘度の調整のために粘度指数向上剤が添加される。次に

それらの各種材料の代表的な例を説明する。

【0012】金属系清浄剤としては、一般には金属のフェネートあるいはスルホネートが用いられる。金属フェネートは炭素数約8～30のアルキル基が付加されたアルキルフェノールの硫化物のアルカリ土類金属塩である。この場合において一般的に用いられるアルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウムあるいはバリウムが挙げられる。スルホネートは分子量約400～600の鉱物油あるいはアルキル置換された芳香族化合物のスルホン化物のアルカリ土類金属塩である。この場合に一般的に用いられるアルカリ土類金属としても、カルシウム、マグネシウムあるいはバリウムが挙げられる。これらフェネートあるいはスルホネートはそれぞれ単独でも、あるいは各種組合せても使用することができる。また、アルカリ土類金属のサリシレート、ホスホネート、ナフテネートなどの金属系清浄剤を単独に、あるいは上記のフェネートあるいはスルホネートと組み合わせて用いることもできる。なお、これらの金属系清浄剤は中性型でも、あるいは塩基価が150～300、もしくはそれ以上の過塩基性型でもよい。金属系清浄剤は、通常は、エンジン油中の濃度が0.5～20重量%となるように配合される。

【0013】ジアルキルジチオリン酸亜鉛（あるいは単に「ジチオリン酸亜鉛」ともいう）としては、酸化防止剤あるいは耐摩耗剤として、一般に炭素数3～18のアルキル基もしくは炭素数3～18のアルキル基を含むアルキルアリール基を有するジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛を使用することが好ましい。これは、通常、エンジン油中の濃度が0.1～3重量%となるよう配合される。

【0014】ホウ素含有無灰性分散剤の代表例としては、分子量約700～3000のアルキル基またはアルケニル基が付加されたコハク酸イミド、コハク酸エステル、ベンジルアミンもしくはこれらの化合物の誘導体をホウ酸化処理して、ホウ素を分子構造内に導入したもののが用いられる。これらのホウ素含有無灰性分散剤は、ホウ素を0.1～5重量%（特に、0.2～2重量%）を含有するものであることが好ましく、特に、ホウ素を0.1～5重量%を含有するコハク酸イミド誘導体であることが好ましい。ホウ素含有無灰性分散剤は、通常は、エンジン油中の濃度が0.5～1.5重量%となるよう配合される。なお、ホウ素含有無灰性分散剤は、ホウ素を含まない無灰性分散剤と併用してもよいことは勿論である。

【0015】粘度指数向上剤としては、一般にポリアルキルメタクリレート、エチレン-プロピレン共重合物、スチレン-ブタジエン共重合物、ポリイソプレン等が用いられる。あるいは、分散性能を付与した分散型もしくは多機能型粘度指数向上剤を用いてもよい。これらの粘度指数向上剤は、それぞれ単独、あるいは各種組合せて

用いることができる。粘度指数向上剤は、目的とするエンジン油の所望粘度にもよるが、通常、エンジン油中の粘度指数向上剤濃度が0.5～2.0重量%となるように配合される。

【0016】エンジン油の組成の大部分を占める基油としては、鉱物性油あるいは合成油をそれぞれ単独もしくは組合せて用いることができる。

【0017】次に、本発明のエンジン油に添加される脂肪族アミド化合物およびジチオカーバメート化合物について詳しく説明する。

【0018】(1) 脂肪族アミド化合物

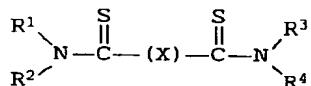
本発明のエンジン油組成物に添加される脂肪族アミド化合物としては、炭素数8～24（特に12～20）の脂肪酸のアミドもしくはその誘導体が好ましく、その脂肪酸成分は飽和および不飽和のいずれでもよいが、不飽和が好ましい。また、他の官能基が含まれていてもよい。特に好ましいのはオレイン酸アミド、硫化オレイン酸アミドである。

【0019】(2) ジチオカーバメート化合物

20 本発明のエンジン油組成物に添加されるジチオカーバメート化合物の例としては、下記の一般式で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物を挙げることができる。

[0020]

[化1]



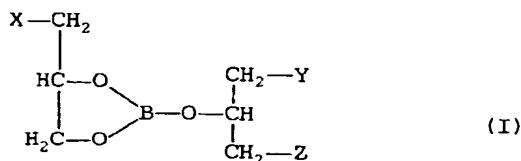
〔0021〕(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は

30 それぞれ同一でも互いに異なっていてもよい炭素数1～18のアルキル基を表わし、そして(X)は、S、S-S、S-CH₂-S、S-CH₂CH₂-S、S-CH₂CH₂CH₂-S、あるいはS-CH₂CH(CH₃)-Sを表わす。)。

【0022】上記のアルキルチオカルバモイル化合物は、従来よりゴムの加硫促進剤、ギヤー油、ターピン油などの添加剤として用いられることがあり、化合物としては既知のものである。上記一般式のアルキル基も、直鎖型でも分岐鎖型のいずれでもよく、その例としては、

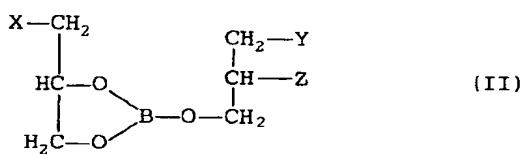
モイル) ジスルフィドを挙げることができる。また、亜鉛ジチオカーバメート、銅ジチオカーバメート、モリブデンジチオカーバメートなどの金属ジチオカーバメートを用いることもでき、これらの金属ジチオカーバメートの使用は特に有利である。これらの各化合物は、それぞれ単独で、あるいは二種以上を組合せて用いられる。

【0023】本発明のエンジン油組成物には更に、脂肪*



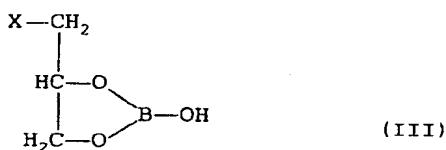
【0025】

※ ※ 【化3】



【0026】

【化4】



【0027】上記の一般式 (I)、(II)、(III)において、X、YおよびZは互いに同一でも、異なっていてもよく、水酸基 ($-\text{OH}$) もしくはアルキルカルボキシル基 ($-\text{OCOR}$: Rは炭素数7~23の直鎖もしくは分岐鎖で、飽和もしくは不飽和のアルキル基) を表わす。

【0028】本発明のエンジン油には、上記の各成分以外に必要により各種の補助機能添加剤を配合することができる。補助機能添加剤の例としては、公知の酸化防止剤、極圧添加剤、腐食防止剤、防錆剤、摩擦調整剤、消泡剤、流動点降下剤などを挙げることができる。また、耐摩耗性向上剤、多機能型添加剤(モリブデンジチオフォスフェートなどの有機モリブデン化合物)などを組合せててもよい。

【0029】本発明のエンジン油の調製に際しては、基油に各添加剤成分をそれぞれ別々に添加してもよいが、一般には、金属系清浄剤、ホウ素含有無灰性分散剤、ジチオリン酸亜鉛、および前記の(1)脂肪族アミド化合物及び/又は(2)ジチオカーバメート化合物を必須成分として組合せ、その他の任意の添加剤成分を添加して調製(基油に高濃度に溶解、分散させるのが一般的であ☆

*酸・ホウ酸エステルが添加されていることが好ましい。脂肪酸・ホウ酸エステルとしては、グリセリン、炭素数8~24の脂肪酸及びホウ酸より構成されるエステルであって、下記一般式 (I)、(II)、(III)のいずれかを有するものであることが好ましい。

【0024】

【化2】

☆る) した配合剤を予め用意し、これと粘度指数向上剤、そして所望により更に他の任意成分を基油に添加してエンジン油を調製することが配合技術上望ましい。そのような場合には、金属系清浄剤100重量部に対して、無灰性分散剤が10~700重量部、そして脂肪族アミド化合物および/又はジチオカーバメート化合物が2~200重量部となるように配合するのが好ましい。

【0030】

【実施例】第1表に記載のように、同一のパラフィン系鉱油(粘度指数100)、粘度指数向上剤、流動点降下剤、金属系清浄剤、ジチオリン酸亜鉛、および酸化防止剤を用い、これに各種の無灰性分散剤および他の添加成分を添加して、各種のエンジン油(本発明に従う試作エンジン油No. 1~4および比較用の試作エンジン油No. 5~8、いずれも、粘度グレードはSAE 5W30、エンジン油中のリン含量レベルは0.08重量%)を製造し、これらの試作エンジン油について、下記の方法によって動弁摩耗に関する性能評価を行なった。

【0031】直列4気筒、排気量1.5L、OHCタイプのガソリンエンジン(トヨタ3A型)からピストンとコンロッド部分をはずし、電気モーターで駆動する台上モータリング試験を行なった(JASO M328-91に準拠)。モータリング試験条件は、油温60~65°C、回転数1000±50 rpmで200時間運転とし、運転終了後のロッカーアームパッド(ロッカーフォロワのカム当り面)のスカッフィング摩耗発生度合い(摩耗部分の面積で評価)をデメリット評点0~100(0が最も良く、100が最も悪い)で評価した。

【0032】

試作エン ジン油	エンジン油試作品							
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
-----本発明品-----								-----比較品-----
無灰性分散剤 I								
----- 5. 0 5. 0 5. 0 -----								
ホウ素含有無灰性分散剤 II								
5. 0 5. 0 5. 0 5. 0 ----- ----- ----- 5. 0								
金属系清浄剤								
2. 7 2. 7 2. 7 2. 7 2. 7 2. 7 2. 7 2. 7 2. 7								
ジチオリン酸亜鉛								
1. 1 1. 1 1. 1 1. 1 1. 1 1. 1 1. 1 1. 1 1. 1								
酸化防止剤								
1. 0 1. 0 1. 0 1. 0 1. 0 1. 0 1. 0 1. 0 1. 0								
脂肪族アミド化合物								
0. 5 ----- 0. 2 0. 2 ----- 0. 5 ----- -----								
ジチオカーバメート								
----- 0. 5 ----- 0. 3 ----- ----- 0. 5 -----								
ホウ酸エステル								
----- ----- 0. 3 ----- ----- ----- ----- -----								
粘度指数向上剤								
7. 7 7. 7 7. 7 7. 7 7. 7 7. 7 7. 7 7. 7 7. 7								
流動点降下剤								
0. 5 0. 5 0. 5 0. 5 0. 5 0. 5 0. 5 0. 5 0. 5								
パラフィン系鉱油								
81.5 81.5 81.5 81.5 82.0 81.5 81.5 82.0								
動弁系モータリング試験 (デメリット評点)								
1. 4 2. 8 0 0 73 26 31 11								

【0033】なお、上記の第1表に示した添加剤の詳細は下記の通りである。なお、必要により消泡剤などの附加添加剤を加えた。

【0034】無灰性分散剤 I : コハク酸イミド
ホウ素含有無灰性分散剤 II : ホウ酸変性コハク酸イミド
(ホウ素含量: 0.4重量%)

金属系清浄剤 : カルシウムスルホネートとカルシウムフエネートとの混合物

ジチオリン酸亜鉛 : ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛
(炭素数4~6の第二級アルキルタイプ、リン含量: 7.2重量%)

酸化防止剤 : ジアルキルジフェニルアミンとヒンダードフェノールとの混合物

脂肪族アミド化合物 : オレイン酸アミド

ジチオカーバメート : モリブデン・ジチオカーバメート

ホウ酸エステル : ホウ酸残基1モルに対してオレイン酸残基約1モル、グリセリン残基約2モルからなるもので、前記一般式(I)の化合物と一般式(II)の化合物

(X、Y、Zのうちの一つはオレイン酸残基で、残りは

水酸基)の混合物

粘度指数向上剤 : エチレン・プロピレン共重合物誘導体
(分散型)

流動点降下剤 : ポリアルキルメタクリレート

パラフィン系鉱油 : 粘度指数100の100ニュートラル

【0035】第1表に示した試験データから明らかなように、本発明のホウ素含有無灰性分散剤と、脂肪族アミド化合物とジチオカーバメートの一方もしくは双方を組合せて添加して調製したエンジン油は、動弁系摩耗に対して高い抵抗力を示す。

【0036】

【発明の効果】本発明の、潤滑油基油に、金属系清浄剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ジチオリン酸亜鉛)、ホウ素含有無灰性分散剤、及び脂肪族アミド化合物もしくはジチオカーバメート化合物の一方もしくは双方を添加して調製したエンジン油は、比較的低いリン含量レベルでも、また比較的低粘度においても動弁系摩耗に対して高い抵抗力を示す。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.5	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 10 M 135:30				
137:10	A	9159-4H		
135:10				
139:00)	A	9159-4H		
C 10 N 10:04				
10:12				
30:06				
40:25				
60:14				